The Society of Materials Science, Japan

108 高耐久性(Pt,B_2O_3)/Ti 陽極の作製と微細組織の解明

埼玉工大[院] ○古賀 新弘　埼玉工大 巨 東英, 三田村 孝
石福金属興業 亀ヶ谷 洋一　埼玉大 小林 秀彦

1 緒 言

白金(Pt)被覆チタン(Ti)基体電極は酸性浴中で鉄のスズメッキ等の陽極として用いられているが電極寿命に問題があり，耐久性の向上が期待されている．これらの電極は，Ti 基体上に導電性物質の Pt と高耐食性物質である Ta_2O_5 等のセラミックスの被覆層からなる複合材料で構成されている．しかしながら，従来の電極の被覆層は "mud-crack" 構造であるため，電解の際に被覆層の一部が剥離して耐久性が阻害される．

本研究では，従来報告のないホウ酸(H_3BO_3)を用い，塗布，熱分解法を用いて作製した新規な高耐久性の（$Pt+B_2O_3$）/Ti 陽極を作製し電極被覆層の微細組織に及ぼす塗布液自然乾燥時間，焼成温度及び時間等の影響を詳細に調べたので報告する．

2 実験方法

2.1 陽極の作製

Ti 基体(10×10×0.5mm)を 4%フッ酸水溶液，熱硫酸(1+1)水溶液の順序で各 1min エッチング処理した．この前処理をした Ti 基体上に塩化白金酸($H_2PtCl_6\cdot 6H_2O$)ブタノール溶液(Pt 濃度:50,g·dm^{-3})に H_3BO_3 粉末を Pt に対して 20mass%添加し，約 40℃で 10min 超音波分散処理した塗布液を約 2 μ/L 平滑に塗布し，大気中で 0~30min 自然乾燥させた後 70℃で 30min 乾燥させ，300～550℃で 5~30min 熱分解することにより（$Pt+B_2O_3$）の複合皮膜を Ti 基体上に担持させた．この際 Pt 担持量(0.2~0.8mg)は塗布-乾燥-熱分解操作を繰り返すことにより調整して（Pt,B_2O_3）/Ti 陽極を作製した．

2.2 作製した電極の特性評価

塗布液の熱分解挙動を調べる為に TG-DTA，TG-DTA-Mass (Rigaku 製；Thermo Plus，Thermo Mass)及び CuKα照射の高温 XRD（Rigaku 製；RINT2000）を使用した．作製した(Pt,B_2O_3)/Ti 陽極上の Pt 有効表面積はポテンショスタット(北斗電工製：HABF501)と関数発生器を用い，0.5MH_2SO_4 水溶液(40℃)中で作製した電極を陽極とし，対極に白金板，参照電極に銀・塩化銀(Ag/AgCl)を用いて三角波，走査速度 100mV s^{-1} での CV 中の水素吸着脱離波の電気量(C)より(1)式を用いて求めた．

$$A = Q/210 \ \mathrm{cm^2} \qquad (1)$$

A は白金有効表面積，Q は水素吸着脱離波電気量

陽分極特性は 0.5MH_2SO_4 水溶液(40℃)中での酸素発生に対するターフェルプロットを用いて調べた．電極の耐久性は 1MH_2SO_4 水溶液(40℃)中での 1Acm^{-2} の定電流電解により電解槽の槽電圧が電解開始時の 2 倍となるまでの時間を電極寿命として評価した．また，作製した(Pt,B_2O_3)/Ti 陽極の表面微細組織は走査型電子顕微鏡(SEM)観察，EPMA 及び XRD 試験により調べた．

3 結果及び考察

3.1 塗布液の熱分解挙動

チタン基体に Pt,B_2O_3 を担持させる為の熱分解温度を塗布液を用いて TG-DTA により調べたところ 100℃付近に吸熱，220℃付近に発熱ピークが見られた．そこで放出ガス組成を He 流通下(300ml/min)TIC 及び Mass で調べた．Fig.1 に TG，DTG 曲線を示す．両試料とも減量熱プロセスは類似しており，TG 曲線は室温～400℃までに二段階の重量減少がみられた．DTG 変化の見られる温度での質量分析の結果から両試料とも 100℃付近に主として H_2O 及びブタノール分解生成物が，220℃に HCl 及び Cl のスペクトルが見られた．両試料の Mass スペクトルを比較してみると，ホウ酸を添加した塗布液は塩化白金酸ブタノール溶液に比べ 100℃付近での放出量が僅かながら多かった．高温 XRD の結果からもホウ酸を添加した塗布液は Pt の還元が 160℃付近で起こり，無添加のものより約 10℃低温側にシフトしていることから還元を促進していることが分かった．また B_2O_3 は 550℃以下で非晶質であった．以上の結果から電極の焼成温度を 300～550℃で検討した．

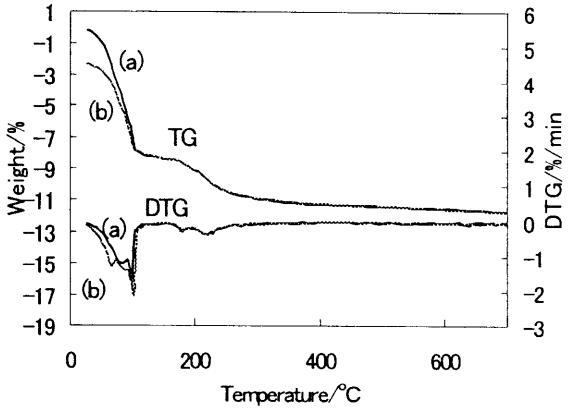

Fig.1 TG-DTA curves of (a) $H_2PtCl_6\cdot 6H_2O$+20mass% H_3BO_3 and (b) $H_2PtCl_6\cdot 6H_2O$.

3.2 白金担持状態に及ぼす塗布後の自然乾燥時間の影響

Ti 基体上に塗布液を塗布した後大気中で 0，5 及び 30min 自然乾燥し，70℃，30min で乾燥させた後，300℃，10min(Pt 担持量:0.4mg)焼成して作製した（$Pt+B_2O_3$）/Ti 陽極表面の

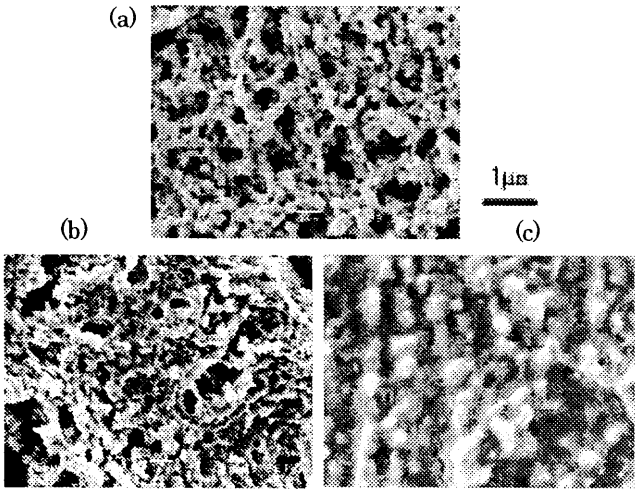

Fig. 2 SEM micrographs of ($Pt+B_2O_3$)/Ti electrodes prepared by drying naturally for 0~30min in a room. (a):5min,(b):0min,(c):30min

NII-Electronic Library Service

The Society of Materials Science, Japan

SEM 写真を Fig.2 に示す．乾燥時間 5min で作製した電極は Ti 基体上に Pt が均一に担持されていた(a)．これに対して乾燥時間なしでは多孔性の "mud-crack" 構造となっていた(b)．これは溶媒の蒸発が不十分のため 70℃で乾燥させると塗布液の溶媒が急激に蒸発するため，Pt 担持状態が不均一となったためと思われる．また，30min で作製した電極は溶媒の蒸発が過剰の為か Pt 粒子が立体構造をこることができず平面的な担持状態となった(c)．このように Ti 基体上に Pt を network 状に担持させるためには塗布液の乾燥時間として 5～10min が適切であると思われる．そこで以後の実験では自然乾燥時間は 5min とした．

3.3 作製した電極の有効白金表面積とアノード分極特性

塩化白金酸ブタノール溶液にホウ酸を 20mass%添加した塗布液を用いて作製した陽極の Pt 表面積は焼成温度に依存し 300~400℃が最適であることが分かった．そこで 300℃における焼成時間と Pt 有効表面積の関係を Fig3 に示す．白金表面積は Pt 担持量 0.8mg のとき最も大きく，10min で 380cm^2 と最大となり，30min では 150cm^2 と低下した．以上のことから焼成温度 300℃，焼成時間 10min が白金有効表面積の点で最適であることが分かった．

ホウ酸を 20mass%添加して 300℃，10min で作製した陽極(Pt 担持量:0.2～0.8mg･cm^{-2})のアノード分極特性を調べたところ，いずれもターフェル勾配は 90mV/decade で同一の反応機構であることを示した．アノード分極時の電極電位は Pt 担持量の増加に伴い卑な方向に移行した．また，Pt 担持量 0.8mg では Pt 板より 0.25V 程度低下した．すなわち，この陽極の Pt は高分散担持しアノード分極特性の点でも優れていることがわかった．

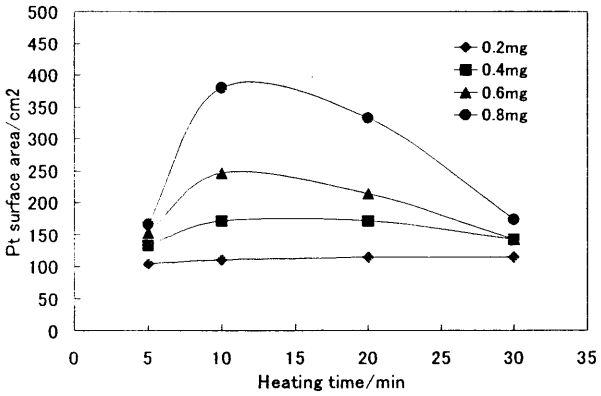

Fig. 3 Effect of heating time on Pt effective surface area.

3.4 作製した陽極の耐久性

焼成温度 300℃，5～30min に変えて作製した電極(Pt 担持量：0.8mg)の焼成時間と電極寿命の関係及び電極表面積の関係を Fig. 4 に示す．電極表面積と関係と同様に 10min で最大の 1150h を示し，20min で減少したが 30min でまた上昇する傾向にあった．電極表面積の関係とは異なり，焼成時間 30min の条件で作製した電極ではアニール効果による，電極表面が安定したものと考えられる．

3.5 (Pt,B_2O_3)/Ti 陽極の電極被服層微細組織

耐久性，Pt 表面積共に優れた陽極を作製するには塗布液の自然乾燥時間，ホウ酸添加量，Pt 担持量，分解条件が重要である．

自然乾燥 5min，300℃，10min で作製した 20mass%ホウ酸添加による (Pt,B_2O_3)/Ti 陽極(白金担持量 0.8mg)表面の SEM 像を Fig. 5 に示す．作製した電極は Ti 基体のエッチング面に Pt が担持されており，従来の (Pt,Ta_2O_5)/Ti 電極の様な "mud-crack" 構造ではなく，ホウ酸を添加することにより Ti 基体上に立体的に Pt 微粒子(0.3 μ m)が network 状に繋がって

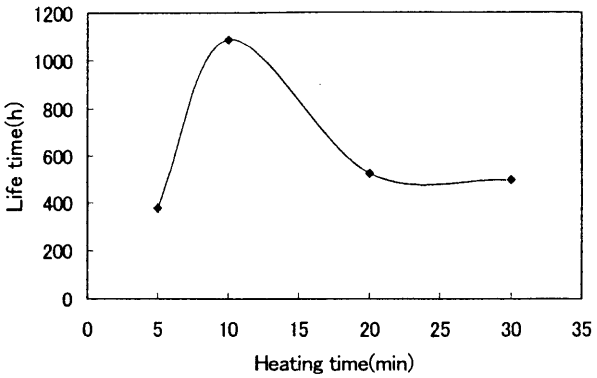

Fig. 4 Effect of heating time on life time.

いるため Pt 有効表面積が増加したと考えられる．EPMA による Pt,B,Ti,Cl の各面分析を行ったところ，Pt は陽極表面全体に分布しているが強度比を比較してみると Ti と対称的に分布している．B は Pt と同じ位置に分布していることから SEM 観察した際の Pt network の隙間を B_2O_3 が埋め，ち密な構造となっていることが明らかになった．

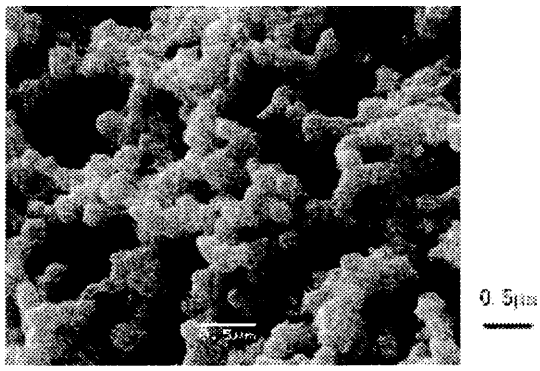

Fig.5. SEM micrograph of (Pt,B_2O_3)/Ti anode.

4 まとめ

1) 自然乾燥時間 5min，乾燥 70℃，30min，焼成条件 300℃，焼成時間 10min が電極を作製する際に白金有効表面積及び耐久性の点で最適な条件であることが分かった．
2) 陽極の耐久性は従来の電極よりも飛躍的に向上し 20mass%ホウ酸添加した(Pt,B_2O_3)/Ti 陽極（Pt 担持量 0.8mg）では 1150 h となった．
3) 電極表面は Ti 表面上に立体的に担持されており，従来の電極表面に見られるような "mud-crack" 構造とは異なり立体的な 3 次元の network 構造の隙間を B_2O_3 が埋める，ち密な構造していた．

参考文献

1) T. Mitamura, Y. Saeki, Y, Kamegaya, H. Kobayashi and D.-Y. Ju, "Preparation of Highly Corrosion- Resistant (Pt, B_2O_3)/Ti Electrode with Novel Coating Layer Microstructure" 13th Int. Conf. Comp. Mater. ID 1075 1-6 (2001)

NII-Electronic Library Service